

Rec'd PCT/PTO 01 OCT 2004

10/50 PCT/JPO3/04623

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

11.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月26日

出願番号

Application Number:

特願2002-126576

[ST.10/C]:

[JP2002-126576]

出願人

Applicant(s):

日本碍子株式会社

REC'D 06 JUN 2003

WIPO

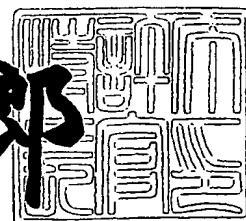
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3037157

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04043

【提出日】 平成14年 4月26日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01J 35/04
B01D 46/00 302

【発明の名称】 ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体

【請求項の数】 28

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 野口 康

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 中村 知雄

【特許出願人】
【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616

【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 流体の流路となる複数のセルからなるセル構造体の外周面に、外壁を配設して、外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成するハニカム構造体の製造方法において、

前記セル構造体の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と、前記外壁の焼成収縮率との差が 0.5%以下となる、前記外周コートセル構造体を作製して焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 2】 前記セル構造体及び／又は前記外壁の主成分がセラミックスである請求項 1 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 3】 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差が $0.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となる、前記外周コートセル構造体を作製する請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 4】 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトとなる、前記外周コートセル構造体を作製する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 5】 焼成前の前記セル構造体の外周面に焼成前の前記外壁を配設して外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 6】 前記セル構造体を予め焼成しておき、焼成した前記セル構造体の外周面に前記外壁を配設して外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 7】 焼成後の前記外壁の主成分がコーディエライトとなる、前記外周コートセル構造体を作製する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 8】 タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカから選択された原料をコーディエライト組

成になるように調合して混合原料とし、前記混合原料を含有させた前記外壁を前記セル構造体の外周面に配設して前記外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成することにより、焼成後の前記外壁の主成分がコーディエライトとなる請求項 7 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 9】 前記外壁の原料中に、前記外壁の原料全体に対して 1 ～ 1 5 質量 % の石英粉末を含有させる請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 1 0】 前記セル構造体の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と前記外壁の焼成収縮率との差が、0. 3 % 以下となる前記外周コートセル構造体を作製してなる請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 1 1】 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差が、 $0. 4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となる、前記外周コートセル構造体を作製する請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 1 2】 前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、最大径を 1 5 0 mm 以上とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 1 3】 前記セル構造体の外周部を研削した後、前記セル構造体の外周面に前記外壁を配設して前記外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成する請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 1 4】 前記セル構造体の原料及び前記外壁の原料としてカオリンを使用し、前記外壁の原料に使用するカオリンの平均粒子径を、前記セル構造体の原料に使用するカオリンの平均粒子径の、 $1 / 10$ 以上 $1 / 2$ 以下とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 1 5】 流体の流路となる複数のセルからなるセル構造体とその外周面に配設された外壁とからなる外周コートセル構造体を焼成してなるハニカム構造体において、

前記セル構造体の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と、前記外壁の焼成収縮率との差が、0. 5 % 以下であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 1 6】 前記セル構造体及び／又は前記外壁の主成分がセラミックスである請求項 1 5 に記載のハニカム構造体。

【請求項 1 7】 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差が $0.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である請求項 1 5 又は 1 6 に記載のハニカム構造体。

【請求項 1 8】 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトである請求項 1 5 ～ 1 7 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 1 9】 焼成前の前記セル構造体と、その外周面に配設された焼成前の前記外壁とからなる外周コートセル構造体を焼成してなる請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 2 0】 予め焼成しておいた前記セル構造体と、その外周面に配設された前記外壁とからなる外周コートセル構造体を焼成してなる請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 2 1】 焼成後の前記外壁の主成分が、コーディエライトである請求項 1 5 ～ 2 0 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 2 2】 前記セル構造体と、

その外周面に配設された、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカから選択された原料をコーディエライト組成になるように調合して得られた混合原料を含有する前記外壁と、

からなる前記外周コートセル構造体を焼成することにより、焼成後の前記外壁の主成分をコーディエライト化してなる請求項 2 1 に記載のハニカム構造体。

【請求項 2 3】 前記外壁の原料中に、前記外壁の原料全体に対して 1 ～ 1 5 質量％の石英粉末が含有される請求項 2 0 ～ 2 2 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 2 4】 前記セル構造体の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と前記外壁の焼成収縮率との差が、0.3％以下となる前記外周コートセル構造体を作製してなる請求項 1 5 ～ 2 3 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 2 5】 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差が、 $0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である請求項 1 5 ～ 2 4 のいずれ

かに記載のハニカム構造体。

【請求項 2 6】 前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、前記セル構造体の最大径が 1 5 0 m m 以上である請求項 1 5 ～ 2 5 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 2 7】 外周部が研削された前記セル構造体と、その外周面に配設された外壁とからなる、前記外周コートセル構造体が焼成されてなる請求項 1 5 ～ 2 6 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 2 8】 前記セル構造体の原料及び前記外壁の原料中に、カオリンが含まれ、前記外壁に含有されるカオリンの平均粒子径が、前記セル構造体に含有されるカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下である請求項 1 5 ～ 2 7 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体に関する。更に詳しくは、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法及び高強度で大型のハニカム構造体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 自動車の排ガスや廃棄物の焼却時に発生する焼却排ガス等に含まれる、塵やその他の粒子状物質を捕集し、更には上記排ガス中の NO_x 、 CO 及び HC 等を、担持した触媒により吸着・吸収するため、又は各種鉱工業における製造工程から排出される高温排ガスを浄化するために、セラミックスからなるハニカム構造体が使用されている。ハニカム構造体は、例えば隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通セルを有するとともに、この流通セルの隔壁が濾過能を有し、所定の流通セルについては一方の端部を目封じし、残余の流通セルについては他方の端部を目封じしてなり、含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するように形成された構造体である。また、流通セルの隔壁表面及び／又は隔壁内部に触媒を担持させることにより、排ガス中の NO_x 、 CO 及び HC 等を浄化することができる。

【0003】 近年は、特にディーゼルエンジン車の排ガスを浄化するために、ハニカム構造体が好適に使用されている。ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のためには、NO_x、CO及びHC等を吸着・浄化すると同時に、排出される微粒子（パティキュレート）を捕集する必要があるため、触媒を担持した微粒子除去フィルター（DPF：ディーゼル パティキュレート フィルター）としてハニカム構造体を使用される。また、端面を封止していないハニカム構造体も、触媒担体として、ディーゼルエンジン車に使用されている。ディーゼルエンジンはトラックやバス等の大型車両に搭載されるため、排気量が大きいため、ハニカム構造体も大型化する必要があった。

【0004】 しかし、ハニカム構造体を大型化すると、機械的強度が低下するため、使用時に、容易に変形、破損等が発生するようになるため、補強手段が必要であった。補強手段としては、ハニカム構造体の外周面に外壁を配設する方法があるが、大型化に十分耐え得る方法がなかった。例えば、実用新案第2090481号公報には、ハニカム構造体に外周壁を設けて焼成する方法が開示されているが、外周壁の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と、その内側のセル構造体（セラミックハニカム体）の体積収縮の割合（焼成収縮率）との差について考慮されていないため、大型化すると、焼成時に上記焼成前後の寸法収縮の割合の差により歪みが大きくなり易くなり、破損するという問題があった。

【0005】 また、特許第2604876号公報においては、ハニカム構造体に外周壁を設けて機械的強度を高くしようとする方法が開示されている。しかし、この方法では、外壁の強度が弱く、ハンドリング、触媒担持工程で外壁にクラックが生じ破損することがある。また、強度を高くするため、コロイダルシリカ等の結合材を増量すると、外周コートの熱膨張係数が内側のセル構造体（コーデュエライトハニカム）より高くなり、熱サイクルで、外周コート部が脱落する危険性がある。更に、特許第2613729号公報には、コーデュエライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する、コロイダルシリカコロイダルアルミナにて外周をコートされたセラミックハニカム構造体が記載されている。しかし、このセラミックハニカム構造体は外壁の強度が弱く、ハンドリング、触媒担持工程で外壁にクラックが生じ破損することがある。また、強度を高

くするため、コロイダルシリカ等の結合材を増量すると、外周コートの熱膨張係数が内側のセル構造体（コーディエライトハニカム）より高くなり、熱サイクルで、外周コート部が脱落する危険性がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、外周面に外壁を配設して焼成するハニカム構造体の製造方法において、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法と、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明によって以下のハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体を提供される。

〔1〕 流体の流路となる複数のセルからなるセル構造体の外周面に、外壁を配設して、外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成するハニカム構造体の製造方法において、前記セル構造体の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と、前記外壁の焼成収縮率との差が0.5%以下となる、前記外周コートセル構造体を作製して焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

〔2〕 前記セル構造体及び／又は前記外壁の主成分がセラミックスである〔1〕に記載のハニカム構造体の製造方法。

〔3〕 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差が $0.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となる、前記外周コートセル構造体を作製する〔1〕又は〔2〕に記載のハニカム構造体の製造方法。

〔4〕 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトとなる、前記外周コートセル構造体を作製する〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔5〕 焼成前の前記セル構造体の外周面に焼成前の前記外壁を配設して外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成する〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔6〕 前記セル構造体を予め焼成しておき、焼成した前記セル構造体の外周面に前記外壁を配設して外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成する〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔7〕 焼成後の前記外壁の主成分がコーディエライトとなる、前記外周コートセル構造体を作製する〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔8〕 タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカから選択された原料をコーディエライト組成になるように調合して混合原料とし、前記混合原料を含有させた前記外壁を前記セル構造体の外周面に配設して前記外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成することにより、焼成後の前記外壁の主成分がコーディエライトとなる〔7〕に記載のハニカム構造体の製造方法。

〔9〕 前記外壁の原料中に、前記外壁の原料全体に対して1～15質量%の石英粉末を含有させる〔6〕～〔8〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔10〕 前記セル構造体の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と前記外壁の焼成収縮率との差が、0.3%以下となる前記外周コートセル構造体を作製してなる〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔11〕 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差が、 $0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となる、前記外周コートセル構造体を作製する〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔12〕 前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、最大径を150mm以上とする〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔13〕 前記セル構造体の外周部を研削した後、前記セル構造体の外周面に前記外壁を配設して前記外周コートセル構造体を作製し、前記外周コートセル構造体を焼成する〔1〕～〔12〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔14〕 前記セル構造体の原料及び前記外壁の原料としてカオリンを使用し、前記外壁の原料に使用するカオリンの平均粒子径を、前記セル構造体の原料に使

用するカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下とする〔1〕～〔13〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔15〕 流体の流路となる複数のセルからなるセル構造体と、その外周面に配設された外壁とからなる、外周コートセル構造体を焼成してなるハニカム構造体において、前記セル構造体の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と、前記外壁の焼成収縮率との差が、 0.5% 以下であることを特徴とするハニカム構造体。

〔16〕 前記セル構造体及び／又は前記外壁の主成分がセラミックスである〔15〕に記載のハニカム構造体。

〔17〕 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である〔15〕又は〔16〕に記載のハニカム構造体。

〔18〕 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトである〔15〕～〔17〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔19〕 焼成前の前記セル構造体と、その外周面に配設された焼成前の前記外壁とからなる外周コートセル構造体を焼成してなる〔15〕～〔18〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔20〕 予め焼成しておいた前記セル構造体と、その外周面に配設された前記外壁とからなる外周コートセル構造体を焼成してなる〔15〕～〔18〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔21〕 焼成後の前記外壁の主成分が、コーディエライトである〔15〕～〔20〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔22〕 前記セル構造体と、その外周面に配設された、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカから選択された原料をコーディエライト組成になるように調合して得られた混合原料を含有する前記外壁と、からなる前記外周コートセル構造体を焼成することにより、焼成後の前記外壁の主成分をコーディエライト化してなる〔21〕に記載のハニカム構造体。

〔23〕 前記外壁の原料中に、前記外壁の原料全体に対して $1 \sim 15$ 質量%の

石英粉末が含有される〔20〕～〔22〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔24〕 前記セル構造体の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と前記外壁の焼成収縮率との差が、0.3%以下となる前記外周コートセル構造体を作製してなる〔15〕～〔23〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔25〕 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差が、 $0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である〔15〕～〔24〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔26〕 前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、前記セル構造体の最大径が150mm以上である〔15〕～〔25〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔27〕 外周部が研削された前記セル構造体と、その外周面に配設された外壁とからなる、前記外周コートセル構造体が焼成されてなる〔15〕～〔26〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔28〕 前記セル構造体の原料及び前記外壁の原料中に、カオリンが含有され、前記外壁に含有されるカオリンの平均粒子径が、前記セル構造体に含有されるカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下である〔15〕～〔27〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0008】 このように、セル構造体外周面に外壁を配設した外周コートセル構造体を焼成してハニカム構造体を製造し、セル構造体と外壁のそれぞれの焼成前後の寸法収縮の割合の差を0.5%以下としたため、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法と、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0010】 本発明のセル構造体の製造方法は、まず一般的な押出成形法によ

り、セル構造体 1 を作製し、乾燥させる。図 1 は、本発明のハニカム構造体の製造方法において中間段階で作製されるセル構造体 1 を、中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。セル構造体 1 は、隔壁 4 により仕切られた中心軸方向に貫通する多数のセル 2 からなる。

【0011】 次に、得られたセル構造体 1 の外周面 3 に、外壁形成用スラリーを塗布することにより、図 2 に示すように外壁 11 を配設して、外周コートセル構造体 10 を作製し、更に、得られた外周コートセル構造体 10 を焼成することにより、ハニカム構造体 20 を作製する。

【0012】 焼成条件は、1410～1430℃で3～7時間保持する。

【0013】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体 1 の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と、外壁 11 の焼成収縮率との差が 0.5%以下であり、好ましくは 0.3%以下である。0.5%より大きいと、セル構造体 1 の焼成収縮率と外壁 11 の焼成収縮率との差が大きいため、焼成時に外壁 11 にクラックが入るため好ましくない。焼成前後の寸法収縮の割合とは、例えばセル構造体 1 の場合は、セル構造体 1 の焼成前の寸法から、セル構造体 1 の焼成後の寸法を差し引き、差し引いて得られた値をセル構造体 1 の焼成前の寸法で除することにより得られた値であり、式で示すと下記式（1）のようになる。

【0014】

【数 1】

$$\begin{aligned} (\text{セル構造体 1 の焼成収縮率}) (\%) = 100 \times \{ (\text{セル構造体 1 の焼成前の寸法}) - (\text{セル構造体 1 の焼成後の寸法}) \} / (\text{セル構造体 1 の焼成前の寸法}) \\ \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

【0015】 外壁 11 の焼成収縮率は、外壁 11 をセル構造体 1 の外周面に配設せずに、外壁 11 だけを焼成することにより測定される。解析は上記式（1）の「セル構造体 1」を「外壁 11」に置き換えた式により行う。

【0016】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法により作製されたハニカム構造体 20 は、そのセル構造体 1 の熱膨張係数と外壁 11 の熱膨張係数との差が $0.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは 0.4×1

$0^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。 $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より大きいと、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が低下し、熱サイクルでクラックが生じることがある。

【0017】 熱膨張係数の測定は、 40°C から 800°C の寸法変化 ΔL を測定した。熱膨張係数は、寸法変化 ΔL を、 40°C における試料寸法 L 、温度（ $800-40$ ）で除して得られる値であり、式で示すと下記式（2）のようになる。

【0018】

【数2】

$$\text{熱膨張係数} = \Delta L / (L \times 760) \quad \dots \dots \dots (2)$$

【0019】 焼成後のセル構造体1及び外壁11は、主成分がセラミックスであることが好ましく、更に好ましくはコーディエライトである。特に、外壁11については、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカから選択された原料をコーディエライト組成になるように調合して混合原料とし、その混合原料を含有させた外壁形成用スラリーをセル構造体1の外周面に塗布することにより、外壁11をセル構造体1の外周面3に配設して外周コートセル構造体10を作製し、外周コートセル構造体10を焼成することにより、焼成後の外壁11の主成分をコーディエライトとすることが好ましい。また、セル構造体を焼成後、外周をコートする場合、外周コート原料に、石英粉末を1質量%から15質量%用いることが、セル構造体と外周コートの焼成収縮率の差を0.5%以下にできるため好ましい。

【0020】 外壁の厚さは、0.5mm～2.0mmが好ましい。0.5mmより小さいと、外壁が薄くなるため、ハニカム構造体の強度の維持が難しくなることがある。2.0mmより大きいと外壁内での温度勾配が付き易くなるため、耐熱衝撃性が低下することがある。

【0021】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法により作製されたハニカム構造体は、セル構造体が、中心軸に垂直な平面で切断したときの断面における最大径が150mm以上である場合に好適に使用される。セル構造体の外周面に外壁が配設されたため、高強度であり、焼成時に外壁にクラックが入り難いため、大型のハニカム構造体に好適に使用されるのである。セル構造体の中心軸に垂直な平面で切断したときの断面における最大径とは、断面形状が円の場合は円

の直径、断面形状が楕円、長円の場合は長軸の長さである。本発明のハニカム構造体は、上述の本発明のハニカム構造体の製造方法により得られたハニカム構造体である。

【0022】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体1の原料及び外壁11の原料としてカオリンを使用し、外壁11の原料に使用するカオリンの平均粒子径を、セル構造体1の原料に使用するカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下とすることが好ましい。一般に、コーディエライトハニカムは、押し出し成形することにより、原料中のカオリン、タルク等の板状粒子が配向することにより、焼成後のコーディエライト結晶も配向し、低熱膨張係数を示すことが知られている。しかしながら、外壁形成用スラリーをコートするような場合は、原料粒子が配向しないため、焼成後、カオリン、タルク等の板状粒子を原料とし押し出し成形したハニカムのような低熱膨張係数を得ることは困難であった。しかし、微粒のカオリンを原料に用いると、マイクロクラックが発生し、熱膨張係数を小さくすることができる。そこで、セル構造体1の原料及び外壁11の原料としてカオリンを使用し、外壁11の原料に使用するカオリンの平均粒子径は、セル構造体1の原料に使用するカオリンの平均粒子径の $1/10$ 以上 $1/2$ 以下にすることにより、外壁11の熱膨張係数を低下させ、セル構造体1と外壁11との熱膨張係数の差を小さくでき、耐熱衝撃性を向上できる。カオリンの平均粒子径が $1/10$ 以下の場合は、焼成収縮率の上昇を招き、焼成で外壁11にクラックが発生する。ここで、カオリンの平均粒子径は、レーザー回折法で測定する堀場製作所製LA-910を用いて測定した。

【0023】 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体1を予め焼成しておき、焼成したセル構造体1の外周面に外壁11を配設して外周コートセル構造体10を作製し、外周コートセル構造体10を焼成してハニカム構造体20を作製してもよい。このとき、外壁11の原料中に、外壁11の原料全体に対して1～15質量%の石英粉末を含有させることが好ましい。予め焼成したセル構造体に外壁を配設して焼成する場合、セル構造体は、一度焼成してあるため、二度目の焼成ではほとんど寸法収縮しないが、外壁の原料中に、石英粉末を1～15質量%配合すると、外周コートの焼成収縮率を抑えることができる。

め、セル構造体と外壁との焼成収縮率の差を小さくでき、焼成時に外壁にクラックが発生し難いハニカム構造体を得ることができる。石英を15%より多く用いると外周コートの熱膨張係数が上昇し、耐熱衝撃性に劣り、熱サイクルでクラックが生じ易くなる。

【0024】 また、本発明のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体1の外周部（外周面3）を研削した後、セル構造体1の外周面（研削の結果、隔壁4が外周に露出した部分）に外壁11を配設して外周コートセル構造体10を作製し、外周コートセル構造体10を焼成して、ハニカム構造体20としてもよい。このように、セル構造体2の外周部（外周面3）を研削したため、凹凸を有する隔壁4が外周に露出し、外壁11との接触（接着）面積が大きくなる。そのため、外壁と外周部（研削の結果、隔壁4が外周に露出した部分）との接着面でより強固に接着され、耐熱衝撃性により優れ、熱サイクルでクラックがより生じ難くなる。

【0025】 本発明のハニカム構造体は、上述の本発明のハニカム構造体の製造方法により得られたハニカム構造体である。本発明のハニカム構造体の製造方法により作製したため、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を得ることができる。

【0026】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0027】 表1に示した無機原料を、表2のIの組成で秤量し、無機原料100質量部に対して、メチルセルロース：4質量部、ラウリン酸カリウム：0.1質量部、水：33質量部を加え、混合、混練し、成形用坏土とし、これを真空土練機にて、円柱状の坏土とし、ラム式押し出し成形機でハニカムを成形した。これを誘電乾燥機で乾燥し、熱風乾燥機で完全に乾燥した。これを所定の長さに両端面を切断した。これを最高温度：1425℃で4時間保持し焼成し、コーデイエライトを主成分とするセル構造体を得た。所定外径寸法に、外周部を研削加工した。このようなセル構造体を10個作製した。次に、表2のA～Jの組成の原料を秤量し、それぞれの組成の原料について、無機原料100質量部に対して

、メチルセルロース 0.5 質量部、分散剤 0.3 質量部、水 44 質量部を混合、混練して、各組成の外壁形成用スラリーを得た。上記外周部を研削加工したセル構造体の外周に、上記各組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時間保持し焼成した（実施例1～6、実施例9～10、比較例1、2）。焼成後、実施例1～6及び9～10のハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかったが、比較例1、2のハニカム構造体の外壁にはクラックが発生していた。ハニカムの外径は241mm、高さは152mm、リブ厚は150mm、セルピッチは1.27mmであった。外壁形成用スラリーを乾燥、固化したものを用いて焼成収縮率を測定した。また、これを用いて、外壁の40～800℃の熱膨張係数を測定した。更に、得られたハニカム構造体について、以下に示す方法で、熱サイクル試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0028】

（熱サイクル試験方法）

セル構造体に外壁を配設し、焼成して得られたハニカム構造体を600℃の電気炉に2時間保持する。これを20℃の室内に取り出し、2時間保持する。これを10回繰り返した後、外壁にクラックがあるか目視で確認する。

【0029】 表1に示す無機原料を表2のBの組成で調合し、上記セル構造体と同様の方法で2個のセル構造体を作製し（焼成品B）、表2のE及びBの組成で、上記外壁形成用スラリーを作製する方法で外壁形成用スラリーを得た。外周部を研削加工したセル構造体（焼成品B）の外周に、上記E及びBの組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時間保持し焼成してハニカム構造体を得た（実施例7、11）。焼成後、実施例7、11のハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかった。また、得られたハニカム構造体について、上記熱サイクル試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0030】 表1に示す原料を表2のIの組成で調合し、焼成しない点を除けば上記セル構造体と同様の方法でセル構造体を作製し（生品I）、表2のBの組成で、外壁形成用スラリーを得た。外周部を研削加工したセル構造体（生品I）の外周に、上記Bの組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時間保持し焼成してハニカム構造体を得た（実施例8）。焼成後、実施例8の

ハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかった。また、得られたハニカム構造体について、上記熱サイクル試験を行った。得られた結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

	平均粒子径 (μm)
タルク	11
仮焼タルク	12
カオリン 1	11
カオリン 2	5
カオリン 3	2
カオリン 4	1.2
カオリン 5	0.6
仮焼カオリン	2
アルミナ	5
水酸化アルミニウム	1.5
石英	7
ムライト	9

【 0 0 3 2 】

【表 2】

	タルク	仮焼タルク	カオリン	仮焼カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	石英	ムライト
A	20	19	22(2)	21	8	9	1	0
B	20	19	18(2)	17	10	11	5	0
C	20	20	7(2)	6	16	16	15	0
D	20	20	10(2)	9	11	10	10	10
E	20	19	18(3)	17	10	11	5	0
F	20	19	18(4)	17	10	11	5	0
G	20	19	23(2)	22	8	8	0	0
H	20	20	2(2)	1	19	18	20	0
I	20	19	18(1)	17	10	11	5	0
J	20	19	18(5)	17	10	11	5	0

単位:質量%

カオリンの括弧内の数字はカオリンの銘柄を示す。

【0033】

【表 3】

	ハニカム	外周コート 組成	焼成収縮率(%)			焼成 クラック	熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			熱サイクル 試験 クラック
			ハニカム (1)	外周コート (2)	(2)-(1)		ハニカム (3)	外周コート (4)	(4)-(3)	
実施例1	焼成品I	A	0.0	0.5	0.5	なし	0.5	0.8	0.3	なし
実施例2	焼成品I	B	0.0	0.3	0.3	なし	0.5	1.1	0.6	なし
実施例3	焼成品I	C	0.0	0.1	0.1	なし	0.5	1.2	0.7	なし
実施例4	焼成品I	D	0.0	0.1	0.1	なし	0.5	1.0	0.5	なし
実施例5	焼成品I	E	0.0	0.4	0.4	なし	0.5	0.9	0.4	なし
実施例6	焼成品I	F	0.0	0.5	0.5	なし	0.5	0.7	0.2	なし
実施例7	焼成品B	E	0.0	0.3	0.3	なし	0.3	0.8	0.5	なし
実施例8	生品I	B	0.2	0.3	0.1	なし	0.7	1.1	0.4	なし
実施例9	焼成品I	H	0.0	0.0	0.0	なし	0.5	1.5	1.0	あり
実施例10	焼成品I	I	0.0	0.2	0.2	なし	0.5	1.3	0.8	あり
実施例11	焼成品B	B	0.0	0.3	0.3	なし	0.3	1.1	0.8	あり
比較例1	焼成品I	G	0.0	0.8	0.8	あり	0.5	0.8	0.3	なし
比較例2	焼成品I	J	0.0	0.6	0.6	あり	0.5	0.6	0.1	なし

【0034】 表3より、セル構造体の熱膨張係数と外壁の熱膨張係数との差が $0.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となるように、セル構造体と外壁とを組み合わせる場合に、熱サイクル試験においてクラックが発生し難くなることがわかる。

【0035】

【発明の効果】 上述したように、本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができる。本発明のハニカム構造体によれば、高強度化及び大型化しても、外壁にクラックが発生し難くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のハニカム構造体の製造方法において、中間段階で作製されるセル構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

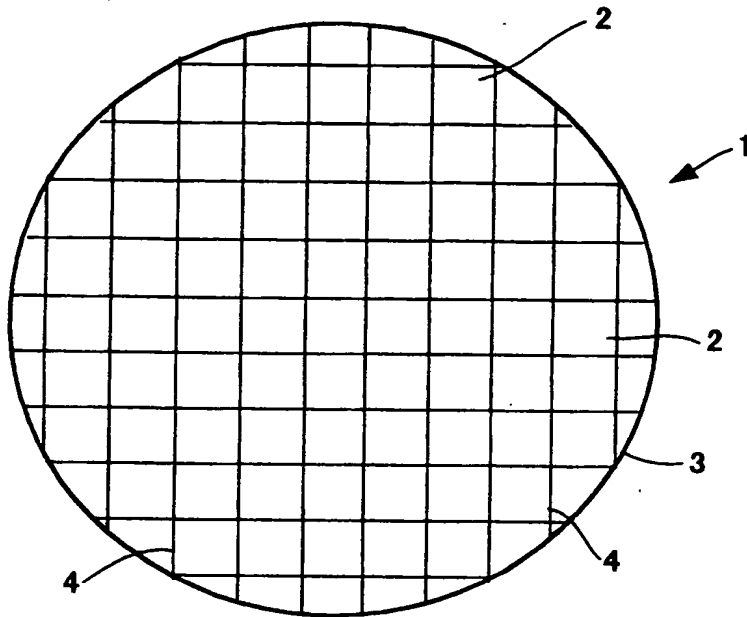
【図2】 本発明のハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【符号の説明】

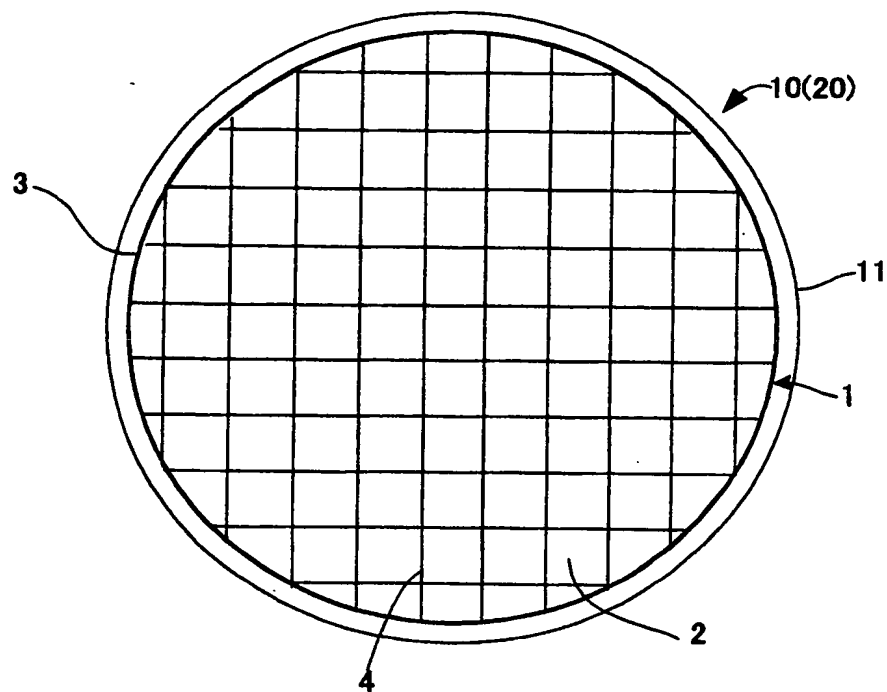
1…セル構造体、2…セル、3…外周面、4…隔壁、10…外周コートセル構造体、11…外壁、20…ハニカム構造体。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外周面に外壁を配設して焼成するハニカム構造体の製造方法において、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法及び外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 流体の流路となる複数のセル 2 からなるセル構造体 1 の外周面 3 に、外壁 1 1 を配設して、外周コートセル構造体 1 0 を作製し、外周コートセル構造体 1 0 を焼成するハニカム構造体 2 0 の製造方法において、セル構造体 1 の焼成前後の体積収縮の割合（焼成収縮率）と、外壁 1 1 の焼成収縮率との差が 0 . 5 % 以下となる、外周コートセル構造体 1 0 を作製して焼成する。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名

日本碍子株式会社